

Zur Kenntnis von Harzbestandteilen

7. Mitteilung

Über das Lubanolbenzoat aus Siambenzoeharz. I

Von

Alois Zinke und Johanna Dzimal

Aus dem Chemischen Institute der Universität Graz

(Mit 7 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Juni 1920)

Aus dem farblosen Kern der Siambenzoemandeln hat Fr. Reinitzer¹ neben dem Siaresinol, einer schön krystallisierten Harzsäure,² das Benzoat eines unbekanntenen Harzalkohols, den er Lubanol nannte, isoliert. Das Lubanolbenzoat, eine farblose, schön krystallisierte Verbindung, wird durch die Luft braun gefärbt, ist also sehr sauerstoffempfindlich. Diese Tatsache führte schon Reinitzer zur Vermutung, daß das von Tschirch und Lüdy³ aus der Siambenzoe isolierte, amorphe, bräunliche Siaresinotannol ein Zersetzungsprodukt ist. Von ähnlichen Überlegungen ausgehend, hat dann der eine⁴ von uns unabhängig von Tschirch⁵ die Vermutung ausgesprochen, daß die sogenannten »Resinotannole« keine ursprünglichen Harzsubstanzen seien.

¹ Arch. d. Pharm., 252, 341 (1914).

² Zinke und Lieb, Monatshefte für Chemie, 39, 95, 219, 627 (1918).

³ Arch. d. Pharm., 231, 461 (1893).

⁴ Siehe Zinke, Friedrich und Rollett, Monatshefte für Chemie, 41 (1920), und Zinke, Zur Chemie der Harze, Pharm. Monatshefte, Wien 1920.

⁵ Schweiz. Apotheckerzeitung, 57, 61, 67 (1919).

Das Verhalten des Lubanolbenzoats ließ die Vermutung entstehen, daß es eine gewisse Ähnlichkeit habe mit dem von Schroeter und Mitarbeitern¹ seiner Struktur nach erschlossenen Guajakresinol sowie mit dem Larici- und Pinoresinol M. Bamberger's.² Herr Prof. Reinitzer gestattete uns in zuvorkommendster Weise, die chemische Untersuchung des Lubanolbenzoats vorzunehmen, wofür wir ihm auch an dieser Stelle unseren wärmsten Dank aussprechen. Nicht nur infolge der schwierigen Beschaffung des Ausgangsmaterials, sondern auch wegen des empfindlichen Mangels an Lösungsmitteln und anderen Reagentien können unsere Untersuchungen nur langsam vorwärtsschreiten. Wenn sie deshalb noch nicht abgeschlossen sind, so zeigen sie immerhin, daß unsere Vermutungen richtig waren, auch können wir bereits ein Bild von der Konstitution des Lubanolbenzoats entwerfen.

Wie schon Fr. Reinitzer³ feststellte, enthält das Lubanolbenzoat außer dem Benzoylrest auch eine Methoxylgruppe und wie die Farbenreaktion mit Eisenchlorid zeigt, freie phenolische Hydroxyle.

Aus unseren Analysen des Benzoats sowie von Derivaten desselben geht hervor, daß dieser Verbindung die Formel $C_{17}H_{16}O_4$ zukommt. Nach bisherigen Untersuchungen ist sie optisch inaktiv. Das Lubanolbenzoat addiert leicht 1 Molekül Brom unter Bildung eines schön krystallisierten Dibromids. Es muß also in ihm eine reaktionsfähige Doppelbindung enthalten sein. Zieht man in Betracht, daß die Verbindung eine Benzoylgruppe $-O.COC_6H_5$, eine Methoxylgruppe $-O.CH_3$ und, wie aus der Summenformel hervorgeht, eine freie phenolische Hydroxylgruppe (deren Vorhandensein auch durch die Bildung eines Dibenzoats erwiesen wurde) enthält, so verbleibt ein unaufgeklärter Rest C_9H_7 , der die Doppelbindung enthalten muß. Aus der Zahl der Wasserstoffatome geht hervor, daß der

¹ G. Schroeter, L. Lichtenstadt und D. Irenau, B. 51, 1587 (1918).

² M. Bamberger und Mitarbeiter, Zur Kenntnis der Überwallungsharze. Monatshefte für Chemie, 12, 15, 18, 20, 21, 24.

³ Privatmitteilungen.

entsprechende Teil der Kohlenstoffatome des Restes in Form eines Benzolringes vorhanden sein muß.

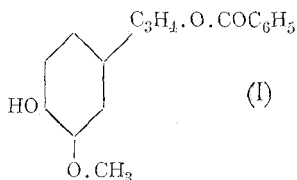
Durch nachstehend angeführte Beobachtungen sind wir auch in der Lage, über den Bau des Restes ein Bild zu entwerfen. Wie schon früher erwähnt, ist das Lubanolbenzoat sehr sauerstoffempfindlich. Wird die sorgfältig gereinigte Substanz bei Luftzutritt aufbewahrt, so verfärbt sie sich in kurzer Zeit, wobei gleichzeitig ein intensiver Geruch nach Vanillin auftritt. Es scheint also durch die Luftoxydation Vanillin gebildet zu werden. Tatsächlich erhielten wir auch durch nach verschiedenen Methoden ausgeführte Oxydationen des Lubanolbenzoats selbst, sowie des Verseifungsproduktes und des Lubanoldibenzoats, Substanzen, die intensiv nach Vanillin rochen. Leider konnten wir bisher alle diese Versuche nur mit so kleinen Mengen vornehmen, daß uns eine vollkommene Reindarstellung des gebildeten Vanillins noch nicht gelungen ist. Auch die Versuche, die auf eine Isolierung von Vanillinsäure hinzielten, führten aus denselben Gründen noch nicht zu einem vollen Erfolg. Trotzdem ist wohl nicht daran zu zweifeln, daß bei der Oxydation Vanillin gebildet wird. Gestützt wird diese Auffassung noch durch folgende Beobachtung. Wird Lubanolbenzoat der trockenen Destillation unterworfen, so sublimiert zunächst Benzoesäure über, dann erhält man ein öliges Destillat, das intensiv nach Nelkenöl riecht. Es dürfte also in dem öligen Anteil Eugenol oder Isoeugenol enthalten sein. Auch Guajacol scheint bei der Destillation gebildet zu werden.

An dieser Stelle sei auch darauf hingewiesen, daß M. Bamberger und E. Vischner¹ unter den Produkten der trockenen Destillation des Pinoresinols Eugenol oder Isoeugenol auffanden.

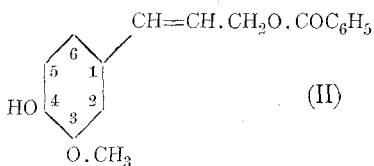
Der Geruch nach Nelkenöl tritt auch sehr deutlich auf, wenn man Lubanolbenzoat oder das unten noch zu besprechende Verseifungsprodukt in essigsaurer Lösung oder in Verteilung in verdünnter Schwefelsäure mit Zinkstaub reduziert. Auch diese Versuche konnten aus oben angeführten Gründen noch nicht ausgearbeitet werden.

¹ Monatshefte für Chemie, 21, 952 (1900).

Faßt man die Ergebnisse unserer Untersuchungen zusammen, so erhält man für das Lubanolbenzoat das Formelbild (I):



Da bei der Reduktion Eugenol gebildet wird, muß der Rest $-\text{C}_3\text{H}_4-$ eine gerade Kette bilden und die Doppelbindung enthalten. Wie nachstehend ausgeführt,¹ ist es möglich, daß das Lubanolbenzoat das Benzoat des Coniferylalkohols (3-Methyläther des 3, 4-Dioxy-1-[- γ -oxypropenyl-]-benzol) ist, und ihm also die Formel (II) zukommt:



Nicht nur die Bildung des Vanillins bei der Oxydation, sowie das Auftreten von Eugenol bei der Reduktion,² würde sich mit dieser Formel gut in Einklang bringen lassen, sondern es sprechen auch noch folgende Beobachtungen dafür.

Bei der Verseifung des Lubanolbenzoats hat schon Fr. Reinitzer³ eine braunstichige Substanz isoliert, die er nicht zur Krystallisation bringen konnte. Wir haben diese Versuche wiederholt und konnten diese Ergebnisse bestätigen. Auch wir erhielten bei den nach verschiedenen Methoden vorgenommenen Verseifungen immer nur amorphe, fast weiße bis braunrötlich gefärbte Produkte, von denen einige, wie unsere Analysen beweisen, nach der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$, der

¹ Siehe auch Zinke, Zur Chemie der Harze. Pharm. Monatshefte, Wien. 1920. Im Druck.

² F. Tiemann und W. Haarmann, B. 7, 612 (1874); F. Tiemann, B. 8, 1130 (1875).

³ Privatmitteilung.

Summenformel des Coniferylalkohols, der ja entstehen müßte, wenn das oben entworfene Strukturbild richtig sein sollte, zusammengesetzt sind.

Tiemann und Haarmann¹ geben an, daß man aus alkalischen Lösungen des Coniferylalkohols, selbst bei vor-sichtigstem Ansäuern, immer nur ein amorphes Polymerisations-produkt erhält, das mit unserem Verseifungsprodukte wohl identisch sein könnte.

Je nach der Art der Verseifung und der Behandlung des entstandenen Produktes erhielten wir Substanzen, die nicht nur in ihrem Schmelzpunkt, sondern auch in ihrer Zusammen-setzung verschieden waren. Bei Verseifung mit nicht zu kon-zentrierter alkoholischer oder wässriger Kalilauge, Ausfällen des Reaktionsproduktes mit verdünnter Salzsäure bekamen wir stets Substanzen, die um 100° schmolzen. Beim Um-fällen dieser Produkte aus heißer Essigsäure mit Wasser oder bei kräftiger Verseifung entstanden Verbindungen, die wesent-lich höher schmolzen (um 200°). Diese stimmen in ihrer Zu-sammensetzung sowie in den Eigenschaften mit dem Siare-sinotannol Tschirch's und Lüdy's² überein, die aus ihren Analysen die Formel $C_{12}H_{14}O_3$ berechnen. Die gefundenen Werte stimmen aber ebensogut auf $C_{20}H_{24}O_5$ oder $C_{20}H_{22}O_5$, welche Verbindungen durch Abspaltung von O, beziehungs-weise H_2O aus 2 Molekülen der Verbindung $C_{10}H_{12}O_3$ ent- stehen könnten. Da jedoch keine dieser Substanzen bisher zur Krystallisation gebracht werden konnte und sie auch keinen scharfen Schmelzpunkt aufweisen, so muß, bevor man solche Schlüsse ziehen kann, das experimentelle Material vervoll- ständig werden.

Für das aus dem Coniferin, beziehungsweise aus dem Coniferylalkohol durch Säuren entstehende amorphe Produkt gibt Tiemann³ einen Erweichungspunkt von 150 bis 160° an. Da dieser von unseren Beobachtungen abweicht, sahen wir uns veranlaßt, das Polymerisationsprodukt des Coniferyl-alkohols zu untersuchen.

¹ A. a. O.

² A. a. O.

³ A. a. O.

Aus der Sammlung des Instituts stand uns eine kleine Menge reines Coniferin zur Verfügung. Wir unterwarfen dieses zunächst der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure. Das entstandene Produkt wurde je einmal aus Natronlauge und Essigsäure umgefällt. Wir erhielten so eine Substanz, die mit unserem höher schmelzenden Verseifungsprodukte nicht nur in ihrer Löslichkeit in organischen Mitteln, in ihrer Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure, sondern auch in ihrem Verhalten beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen vollkommen übereinstimmt. Auch das Gemisch der beiden Substanzen zeigte denselben Schmelzpunkt. Um nun zu sehen, ob man aus dem Coniferin auch tiefer schmelzende Produkte erhalten könne, versuchten wir die Spaltung des Glykosids mit Natronlauge. Zu diesem Zwecke wurde die Substanz mehrere Stunden lang mit fünfprozentiger wässriger Natronlauge gekocht. Verdünnte Salzsäure fällt aus der erkalteten Flüssigkeit fast weiße Flocken, die bei 70° sinterten und bei 120 bis 130° unter Gasentwicklung schmolzen. Sie zeigen hierin große Ähnlichkeit mit unserem tiefer schmelzenden Verseifungsprodukte. Allerdings möchten wir hinzufügen, daß die Schmelzpunkte der Verseifungsprodukte sowie der amorphen Produkte aus Coniferin sehr unscharf sind und auch bei verschiedenen Versuchen variabel gefunden werden können, weshalb ein absolut sicherer Vergleich schwer möglich ist. Beide Reihen von Substanzen geben bei der Reduktion mit Zinkstaub in verdünnter Schwefelsäure deutlichen Nelkenölgeruch.

Unsere Vermutung, daß das Lubanolbenzoat ein Abkömmling des Coniferylalkohols ist, hat durch diese Beobachtungen an Wahrscheinlichkeit gewonnen. Das Vorkommen von Vanillin in der Benzoe wird durch diesen Befund erklärt. Auch physiologisch dürfte es von großem Interesse sein, daß ein Abkömmling des Coniferylalkohols den Hauptbestandteil eines Harzes bildet.

Im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen sei noch folgendes erwähnt. Wie der eine von uns schon früher ausführte,¹ ist es auffällig, daß Verbindungen, wie Guajacresinol

¹ Siehe Zinke, Friedrich und Rollett, Monatshefte für Chemie, 41 (1920), und Zinke, Zur Chemie der Harze. Pharm. Monatshefte, Wien 1920.

und Lubanolbenzoat, die durchaus keinen Zusammenhang in chemischer Hinsicht mit dem Cholesterin aufweisen, Cholesterinreaktionen geben. Frl. H. Wiesler hat nun auf Veranlassung des einen von uns einige einfachere Substanzen auf ihr Verhalten bei den Cholesterinreaktionen geprüft. Das Ergebnis dieser Versuche, von denen wir einige im experimentellen Teile anführen, zeigt, daß diese Reaktionen zur Charakterisierung von Gruppen unbrauchbar sind. Man muß also so weitgehende Spekulationen, wie sie Tschirch¹ auf Grund dieser Reaktionen aufstellt, als nicht genügend begründet, zurückweisen.

Anhangsweise sind im experimentellen Teile kristallographische Bestimmungen der *d*-Siaresinolsäure und der Säuren $C_{27}H_{40}O_4$, die Herr Dr. Karl Schulz im Mineralogischen Institut der Universität Graz durchgeführt hat, mitgeteilt.

Unsere Untersuchungen werden fortgesetzt.

Experimenteller Teil.

Lubanolbenzoat.

Die Darstellung des Lubanolbenzoats geschah nach der von Fr. Reinitzer² angegebenen Methode.

Es sei uns gestattet, sie hier kurz, mit einigen Bemerkungen über die Gewinnung der *d*-Siaresinolsäure aus den Nebenprodukten, zu schildern.

Die Siambenzoemandeln³ wurden mit wenig eisgekühltem Äther behandelt, bis der größte Teil der gelbroten Kruste gelöst war. Die mit wenig Äther nachgewaschenen, nunmehr weißen Mandeln wurden dann in zwei bis drei Anteilen in Äther gelöst. Die filtrierten ätherischen Lösungen wurden dann

¹ Über Resinole und Resinotannole. Schweiz. Apothekerzeitung, 57, 61, 67 (1919).

² Arch. d. Pharm., 252, 346 (1914).

³ Verwendet wurde Siambenzoe amygdaloides extra von der Firma G. und R. Fritz-Betzold & Süß in Wien sowie eine von Gehe & Comp. in Dresden stammende Droge, die uns Herr Prof. Reinitzer gütigst zur Verfügung stellte.

so lange mit Petroläther (Fraktion Kp. bis 45°) versetzt, als noch ein zäher, harziger Körper ausfiel. Als weiterer Zusatz von Petroläther ein feines Krystallpulver fällte, wurde von der harzigen Abscheidung abgossen und die bis zur schwachen Trübung mit Petroläther versetzten ätherischen Lösungen an einem kühlen Orte stehen gelassen. Beim teilweisen Eindunsten krystallisierte das Lubanolbenzoat in derben Krystallwarzen aus. Bei längerem Stehen scheidet sich auch ein feiner, krystalliner Niederschlag von *d*-Siaresinolsäure ab, der entweder mechanisch oder durch Äther von dem leichter löslichen Lubanolbenzoat getrennt werden kann.

Die Mutterlaugen sowie besonders die erste ätherische Lösung geben beim Verdampfen zumeist harzige Rückstände, aus denen man durch Behandlung mit Natronlauge die *d*-Siaresinolsäure¹ über das Natriumsalz gewinnen kann.

Zur Reinigung wurde das Lubanolbenzoat aus Äther-Petroläther umkrystallisiert. Zu diesem Zwecke wurde die Substanz kalt in Äther gelöst und die mit tiefsiedendem Petroläther bis zur Trübung versetzten ätherischen Lösungen in lose verschlossenen Erlenmayerkölbchen stehen gelassen. Nach häufigem Umkrystallisieren scheidet sich die Substanz hie und da in sechseckigen Blättchen ab. Meist erhält man aber nur warzenartige Drusen, die sehr fest am Glase haften. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz liegt bei 72° (unkorr.).

Das Lubanolbenzoat ist unlöslich in Wasser und Sodaauslösung, wenig löslich in heißem Ammoniak und Petroläther, löslich in Natronlauge und fast allen anderen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Beim Eindunsten seiner Lösungen in Äther, Essigsäureäthylester, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff krystallisiert es aus. Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist in dicken Schichten blutrot, in dünnen violett. In alkoholischer Lösung erhält man mit Eisenchlorid eine schöne smaragdgrüne Färbung. Erhitzt man die reine Substanz in einem Proberöhrchen, so schmilzt sie zunächst zu einer farblosen Flüssigkeit zusammen, die sich in kurzer Zeit bräunt. Bei weiterem Erhitzen beginnt die

¹ Zinke und Lieb, Monatshefte für Chemie, 39, 99 (1918).

Flüssigkeit zu sieden, wobei sich Benzoesäure abspaltet. Unterbricht man bei diesem Punkte das Erhitzen, so riecht der dunkle Rückstand intensiv nach Nelkenöl. Erhitzt man weiter, so destilliert ein dunkles Öl, das vorwiegend guajacolähnlichen Geruch besitzt. Kocht man das Lubanolbenzoat in der Eprouvete einige Minuten mit verdünnter Schwefelsäure und Zinkstaub, so tritt intensiver Geruch nach Eugenol auf.

Zur Analyse wurde die mehrmals umkrystallisierte Substanz im Vakuum über Schwefelsäure und Paraffin getrocknet.

0·1250 g	Substanz	gaben	0·3302 g	CO ₂	und	0·0550 g	H ₂ O.
0·1105	»	»	0·2914	»	»	0·0520	»
0·1401	»	»	0·3698	»	»	0·0699	»
0·1497	»	»	0·3944	»	»	0·0787	»
3·908 mg	»	»	10·30 mg	»	»	2·12 mg	»
4·600	»	»	12·145	»	»	2·40	»
4·452	»	»	11·72	»	»	2·35	»
3·797 mg	gaben bei der Mikromethoxylbestimmung		2·90 mg	AgJ.			

C₁₇H₁₆O₄ (284·22):

Ber. $\frac{0}{10}$ C 71·81.

Gef. $\frac{0}{10}$ C 72·07, 71·94, 72·01, 71·90, 71·88, 72·01, 71·81.

Ber. $\frac{0}{10}$ H 5·67,

Gef. $\frac{0}{10}$ H 5·82, 5·26, 5·58, 5·88, 6·07, 5·84, 5·91.

Ber. $\frac{0}{10}$ O·CH₃ 10·91,

Gef. $\frac{0}{10}$ O·CH₃ 10·09.¹

Lubanolbenzoatdibromid.

0·5 g reines Lubanolbenzoat wurden in 20 cm³ Schwefelkohlenstoff gelöst und in die gekühlte Lösung Brom im geringen Überschuß, in Form einer 10-prozentigen Brom-Schwefelkohlenstofflösung, zugegeben. Die Farbe des Broms verschwindet sehr rasch. Beim Eindunsten der Lösung an einem kühlen Orte schied sich das Bromderivat in prachtvollen, schwach rosagefärbten Nadelbüscheln ab. Die neue Verbindung

¹ Bei der Methoxylbestimmung fand Prof. Reinitzer 10·25 $\frac{0}{10}$ O·CH₃, für das Molekulargewicht des Lubanolbenzoats als Mittel aus mehreren Bestimmungen 300 gegen 284·2 berechnet. Wir teilen diese Zahlen hier mit seiner gütigen Erlaubnis mit.

ist unlöslich in Wasser, kalter Natronlauge und Petroläther. In heißer Natronlauge ist sie teilweise löslich. Leicht löslich ist sie in Äther, heißem Alkohol, Aceton, heißem Eisessig, Essigester, kochendem Schwefelkohlenstoff oder Benzol. Aus konzentrierten Lösungen in Schwefelkohlenstoff scheidet sie sich beim Erkalten in Nadelbüscheln ab. Noch schöner erfolgt die Abscheidung, wenn man die warme Lösung mit dem gleichen Volumen tiefsiedenden Petroläther (Siedep. bis 45°) versetzt.

Auch aus Äther-Petroläther wurden Krystalle erzielt. Das reine Lubanolbenzoatdibromid schmilzt bei 119 bis 120°. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz in der Kälte mit gelber Farbe auf, die beim Erhitzen über Violett in ein schönes Blau umschlägt. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine schwache Grünfärbung. Wird die Substanz im Proberöhrchen rasch erhitzt, so zersetzt sie sich unter stürmischer Bromwasserstoffentwicklung und es sublimieren farblose Nadeln weg (Benzoessäure), die sich aber durch irgendeine Beimengung an der Luft intensiv blau färben. Bei langsamer Destillation bleibt die Erscheinung der Blaufärbung aus.

4·700 mg Substanz gaben 7·925 mg CO₂ und 1·61 mg H₂O.
 3·981 » » 6·695 » » 1·355 »
 10·284 » » 8·707 AgBr.

C₁₇H₁₆O₄Br₂: Ber. $\frac{0}{10}$ C 45·96, $\frac{0}{10}$ H 3·63, $\frac{0}{10}$ Br 36·01.
 Gef. $\frac{0}{10}$ C 46·09, 45·86, $\frac{0}{10}$ H 3·83, 3·81, $\frac{0}{10}$ Br 36·04.

Lubanolbenzoat.¹

0·5 g reines Lubanolbenzoat wurden in ungefähr $\frac{1}{2}$ cm³ Benzoylchlorid gelöst und die Lösung dann so lange mit zwölfprozentiger Natronlauge geschüttelt, bis der Benzoylchloridgeruch verschwunden war. Die weiße, flockige Abscheidung wurde in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen mit entwässertem Glaubersalz zum Eindunsten hingestellt. Das Lubanolbenzoat

¹ Schon Fr. Reinitzer hat mit Erfolg versucht, das Lubanolbenzoat zu benzoylieren, das erhaltene Produkt jedoch nicht näher untersucht.

krystallisierte in weißen Nadeln aus, die aus Alkohol durch Zufügen von Wasser in der Siedehitze umkrystallisiert wurden. Die reine Verbindung sintert bei 70° und schmilzt bei 79 bis 80°. Sie löst sich leicht in Alkohol, Äther, Aceton, heißem Eisessig, Essigester, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Unlöslich ist sie in Petroläther. Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist in dicken Schichten blutrot, in dünnen violett. Mit Eisenchlorid erhält man keine Farbenreaktion.

4·488 mg Substanz gaben 12·22 mg CO₂ und 2·210 mg H₂O.

4·484 » » 12·20 » » 2·210 »

C₂₄H₂₀O₅: Ber. $\frac{0}{10}$ C 74·21, $\frac{0}{10}$ H 5·20.
Gef. $\frac{0}{10}$ C 74·26, 74·21, $\frac{0}{10}$ H 5·51, 5·52.

Lubanoldibenzoatdibromid.

Eine kleine Menge Lubanoldibenzoat wurde, gelöst in Schwefelkohlenstoff, mit Brom versetzt und die Lösung eindunsten gelassen. Es blieben Krystalldrusen zurück, die von einer harzigen Masse eingeschlossen waren. Durch Anrühren mit warmem Alkohol wurde das Harz in Lösung gebracht und das Bromderivat aus siedendem Aceton, in dem es leicht löslich ist, durch Zufügen von Wasser bis zur Trübung umkrystallisiert. Die Substanz wurde so in breiten, zu Büscheln verwachsenen Nadeln erhalten, die bei 150° sintern und bei 153 bis 154° schmelzen.

In Natronlauge, Alkohol und Äther ist sie schwer löslich oder unlöslich, gelöst wird sie von Aceton, Essigester, heißem Eisessig und Benzol. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Lubanoldibenzoatdibromid in der Kälte mit grünlich-gelber Farbe auf, beim Erwärmen wird die Lösung über grün rein blau.

4·156 mg Substanz gaben 8·05 mg CO₂ und 1·44 mg H₂O.

C₂₄H₂₀O₅Br₂: Ber. $\frac{0}{10}$ C 52·57, $\frac{0}{10}$ H 3·68.
Gef. $\frac{0}{10}$ C 52·83, $\frac{0}{10}$ H 3·88.

Verseifung des Lubanolbenzoats.

Von den zahlreichen Versuchen, die wir anstellten, sei der folgende angeführt.

0·5 g Lubanolbenzoat wurden mit einem Überschuß von fünfprozentiger wässriger Natronlauge unter Rückfluß 2 Stunden lang gekocht. Die erkaltete klare, hellbraune Flüssigkeit wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert, wobei ein fast weißer Niederschlag entstand, der abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurde. Zur vollständigen Entfernung der Benzoesäure wurde er einmal mit Wasser ausgekocht, wobei er krümmelig und hellbraun wurde. Die im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz schmolz sehr unscharf bei 110 bis 120°. Sie löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit violetter Farbe auf. In heißem Alkohol ist sie löslich, aus dieser Lösung wird sie durch alkoholische Bleiacetatlösung in gelblich-weißen Flocken ausgefällt. Eisenchlorid erzeugt in der alkoholischen Lösung eine grüne Färbung. Die Substanz ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Äther und Benzol, löslich in Aceton, Essigester und heißem Eisessig.

4·266 mg gaben 10·480 mg CO₂ und 2·47 mg H₂O.

C₁₀H₁₂O₃: Ber. % C 66·64, % H 6·72.
Gef. % C 67·00, % H 6·48.

Die oben erhaltene Substanz wurde nun heiß in Eisessig gelöst und diese Lösung mit Wasser verdünnt. Es fielen voluminöse, fast weiße Flocken aus. Um leichter filtrieren zu können, wurde mit dem mehrfachen Volumen Wasser versetzt und aufgekocht. Der Niederschlag ballte sich zusammen und bildete nun eine bräunliche, krümmelige Masse. Die so erhaltene Substanz färbt sich beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen bei 160° dunkler, beginnt bei 170° zu sintern, bei 210° zu schmelzen, bei 217° zersetzt sie sich unter Gasentwicklung. Genau dasselbe Verhalten zeigt das eingangs erwähnte, aus dem Coniferin durch Säuren erhaltene Produkt. In seiner Löslichkeit und in den Farbenreaktionen unterscheidet sich das höher schmelzende Produkt nicht von dem oben beschriebenen.

4·225 mg Substanz gaben 10·87 mg CO₂ und 2·60 mg H₂O

4·107 » » 10·51 » » 2·66 »

Gef. % C 70·18, 69·80, % H 6·89, 7·25.

C₂₀H₂₂O₅: Ber. % C 70·14, % H 6·48.

C₂₀H₂₄O₅: Ber. % C 69·73, % H 7·03.

Tschirch¹ und Lüdy finden für das Siäresinotannol im Mittel (aus 9 Analysen): % C 70·0, % H 6·91.

Beide Verseifungsprodukte geben beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und Zinkstaub intensiven Eugenolgeruch.

Oxydationsversuche.

Von den Versuchen, das Lubanolbenzoat, das Lubanol-dibenzoat und die Verseifungsprodukte mit Kaliumbichromat, Kaliumpermanganat und gelbem Quecksilberoxyd zu oxydieren, sei der folgende beschrieben:

0·3 g von dem höher schmelzenden Verseifungsprodukte wurden in sechszwanzigprozentiger Natronlauge gelöst, mit gelbem Quecksilberoxyd² versetzt und 10 Stunden lang am siedenden Wasserbad erwärmt. Die Reaktionsflüssigkeit wurde durch ein Faltenfilter gegossen und das Filtrat angesäuert, wobei es dann intensiv nach Vanillin riecht. Die abermals filtrierte Flüssigkeit wurde mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung nach dem Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat eindunsten gelassen. Der Rückstand bestand aus gelblichen, öligen Tröpfchen und weißen Nadelbüscheln. Zur Trennung wurde rasch mit wenig Äther abgespült, wobei nur das Öl in Lösung ging.

Die Krystalle gaben keine Reaktion mit Eisenchlorid, waren schwer löslich in kochendem Wasser, sinterten bei 200° und schmolzen bei 210° (Vanillinsäure? Fp. 211°).

Die ätherische Lösung wurde auf einem kleinen Uhrglase verdampft und der ölige Rückstand, der intensiv nach Vanillin riecht, einem Vorschlag Lüdy's³ folgend, auf dem Pregl'schen Trockenblock, der sich für solche Zwecke vorzüglich eignet, vorsichtig zwischen zwei Uhrgläsern sublimiert. Es wurden lange, weiße Nadeln erhalten, die in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine grüne Färbung gaben, bei 70° sinterten und bei 80 bis 82° schmolzen. Sie dürften, was auch der Geruch zeigt, Vanillin (Fp. 83°) sein. Zu einer weiteren Untersuchung reichten leider die bisher gewonnenen und zur Verfügung stehenden Mengen nicht aus.

¹ Harze und Harzbehälter, 1906, p. 210.

² D. R. P. Nr. 92466, Friedländer, IV, 1278.

³ Arch. d. Pharm., 231, 467 (1893).

Cholesterinreaktionen.

Bearbeitet von Hertha Wiesler.

Name der Verbindung	Salkowsky-Hessesche Probe		Liebermannsche Cholestolprobe
	Farbe des Chloroforms	Farbe der Schwefelsäure	
Phytosterin aus Gras ¹	kirschrot, nach 15 Stunden violett	gelb	rot — violett — blau — grün
Coniferin	farblos	violett	grün — blau — blauviolett — violett
Lubanolbenzozat	violett (ein Tropfen auf ein Uhrglas gebracht, verbläut über blau)	gelb — rot — blutrot	gelbgrün — grün — blau
Lubanolbenzozat	schwach grünlich	violett — grün — braun — blutrot	gelbgrün — saftgrün
Lubanolbenzozatdibromid	farblos	grünlich — gelb — goldgelb	grün — blau
Versäufungsprodukt des Lubanolbenzozats	violett	braunrot	tiefviolett — blau — blau- grün
Eugenol (Kahlbaum)	olivgrün	intensiv blutrot	blutrot mit violettem Stich
Eugenolmethylether (Kahlbaum)	gelb	blutrot	intensiv smaragdgrün — purpurrot
Eugenolbenzozat	schwach rosa	gelb — braun — blutrot	braun
Vanillin	sehr schwach grünlich	grün — gelb	grün — goldgelb (fluoresziert grün)
Guaiaecol (Kahlbaum)	sehr schwach grünlich	grün — gelb	rosa — braunrosa
Brenzcatechin (Kahlbaum)	tabulos	sehr schwach gelblich	sehr schwach gelblich

¹ Nach Tschirch, Harze und Harzbehälter, 1936, p. 1082, 1085.

Erwähnt sei noch, daß die Eisenchloridreaktion des Vanillins in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Benzoesäure ausbleibt.

d-Siaresinolsäure-Essigsäure.¹

Die Kryställchen sind kleine, sehr dünne, sechsseitige Plättchen, die nach einer Richtung immer in die Länge gezogen sind. Die häufigsten Formen sind in den Fig. 1, 2, 3 abgebildet. Für goniometrische Messungen eigneten sich die Krystalle nicht, da sie zu klein und dünn waren.

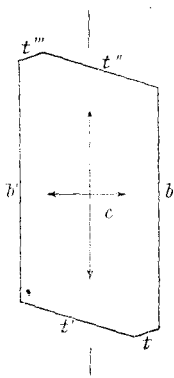


Fig. 1.

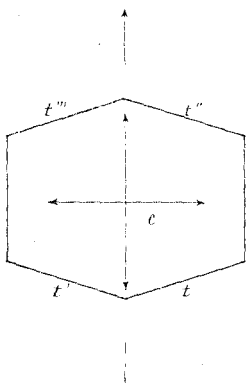


Fig. 2.

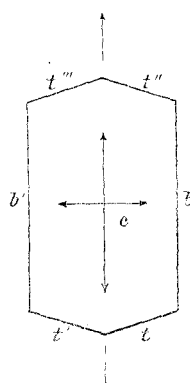


Fig. 3.

d-Siaresinolsäure—Essigsäure.

Die mikroskopischen Winkelmessungen sind in der nachfolgenden Winkeltabelle im Mittel angegeben.

	Typ. Fig. 1	Typ. Fig. 2	Typ. Fig. 3	Mittelwert
$b' : t''' =$	$106\frac{1}{2}^\circ$	$106\frac{1}{2}^\circ$	$105\frac{1}{2}$	106°
$b : t =$	106	108	107	$106\frac{1}{2}$
$t''' : t'' =$	$145\frac{1}{2}$	$145\frac{1}{2}$	$147\frac{1}{2}$	146
$t : t' =$	$147\frac{1}{2}$	146	146	147
$t'' : b =$	108	$108\frac{1}{2}$	107	$107\frac{1}{2}$
$t' : b' =$	109	108	107	108

¹ Zinke und Lieb, Monatshefte für Chemie, 39, 102 (1918). Zur Bildung der *d*-Siaresinolsäure-Essigsäure sei bemerkt, daß sie auch schon in der Kälte erfolgt. Sehr hübsch kann man dieselbe verfolgen, wenn man auf einem Objektträger zu amorpher Siaresinolsäure Eisessig hinzufließen läßt. Sobald der Eisessig mit der Substanz in Berührung kommt, bilden sich die Krystalle der Siaresinolsäure-Essigsäure.

Die Plättchen sind schwach doppelbrechend, die Auslöschungsrichtungen sind parallel und senkrecht zur Kante b , und zwar liegt die größere Elastizitätsachse parallel dieser Kante.

Der optische Achsenwinkel war groß und konnte nicht mehr gemessen werden, da die Austrittsstellen der Achsen nicht mehr sichtbar waren, sondern nur die Hyperbeln, wie bei einem optisch zweiachsigen Körper auf der Fläche a . Doch konnte wegen der Dünne der Kryställchen nicht entschieden werden, ob die Achsenebene senkrecht auf b steht und die Normale auf a die spitze oder die stumpfe Bisektrix darstellt.

Da man ferner aus dem gleichen Grunde auch nicht ermitteln konnte, ob die mit t bezeichneten Flächen rechtwinkelig zu a waren oder nicht, so muß die Frage nach dem System noch offen bleiben. Vorausgesetzt, ersteres wäre der Fall, so würden die Krystalle dem rhombischen System angehören!

Säure: $C_{27}H_{40}O_4$ aus d -Siaresinolsäure.¹

Die Säure (aus Chloroform krystallisiert) bestand aus durchsichtigen, kleinen Kryställchen, die im wesentlichsten rhombische Tafeln mit den Winkeln 49 und 131° vorstellen. Jedoch ergaben diese Krystalle infolge ihrer schlechten Flächenentwicklung große Winkeldifferenzen, weshalb zum Umkrystallisieren geschritten wurde.

Besser entwickelte, wenn auch sehr kleine, durchsichtige Kryställchen bekommt man auf folgendem Wege: Die Säure wird heiß in Eisessig gelöst und zur Lösung eine geringe Menge Wasser zugefügt. Beim Abkühlen scheiden sich dann die Kryställchen aus.

Diese Krystalle haben prismatischen Habitus und bestehen vorwiegend aus 10 Flächen, wovon vier als Prisma, vier als Längsdoma und zwei als Basisfläche aufgefaßt werden können.

¹ Zinke und Lieb, Monatshefte für Chemie, 39, 633 (1918).

	Beobachtet	Berechnet
$m' : m = (\bar{1}\bar{1}0) : (110) =$	$47^\circ 58'$	—
$m'' : m''' = (\bar{1}\bar{1}0) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	$47 51$	—
$m'' : m = (\bar{1}\bar{1}0) : (110) =$	$132 10$	$132^\circ 4'$
$m''' : m' = (\bar{1}\bar{1}0) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	$131 57$	$132 4$
$c : t = (001) : (011) =$	$51 51$	—
$c : t' = (001) : (0\bar{1}1) =$	$52 15$	—
$c' : t = (00\bar{1}) : (011) =$	$127 59$	$127 58$
$c : m = (001) : (110) =$	$90 7$	—
$c : m' = (001) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	$90 5$	—
$c : b = (001) : (010) =$	$90 4$	—

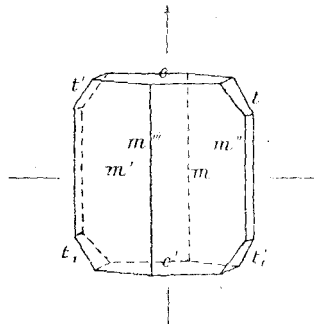
Säure $C_{27}H_{40}O_4$ aus *d*-Siaresinolsäure

Fig. 4.

Wenn man aus vorstehenden Winkelwerten, die allerdings nicht gut übereinstimmen, die Mittelwerte für

$$m : m = 47^\circ 56'$$

$$c : t = 52 2$$

nimmt, so berechnet sich daraus das Achsenverhältnis mit

$$a : b : c = 0.444 : 1 : 1.273.$$

Auf der Prismenfläche war parallel zur Kante zwischen (110) und (110) der schiefe Austritt der Achsenebene sichtbar. Das Achsenbild war symmetrisch und die spitze Bisectrix positiv, die wirkliche Achsenebene liegt parallel zur Fläche (010). Die spitze Bisectrix entspricht der kristallographischen Achse *a*.

Der Achsenwinkel konnte mit Hilfe der Schwarzmanschen Achsenwinkelskala mit 80° bestimmt werden.

Demnach gehören die Krystalle dem rhombischen System an. Ihr idealer Habitus ist in Fig. 4 abgebildet.

Säure: $C_{27}H_{40}O_4$ aus der *d*-Sumaresinolsäure.¹

Die kristallisierte Säure lag als weißes, körniges Pulver vor und war in dieser Form für eine kristallographisch-optische Untersuchung unbrauchbar. Durch Umkristallisieren aus Alkohol-Benzol wurden sehr kleine, durchsichtige Kryställchen erhalten, von denen auch einer gemessen werden konnte.

	Gemessen	Berechnet
$c : m' = (001) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	$64^\circ - ' *$	—
$c' : m' = (00\bar{1}) : (\bar{1}10) =$	66 53	—
$c' : m = (00\bar{1}) : (110) =$	65 24	$65^\circ 44'$
$c' : m' = (00\bar{1}) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	115 43	116 —
$c : m'' = (001) : (\bar{1}10) =$	113 31	—
$c : m''' = (001) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	114 16 *	—
$m''' : m' = (\bar{1}\bar{1}0) : (\bar{1}10) =$	63 8	64 28
$c : t = (001) : (011) =$	59 50 *	—
$c' : t = (00\bar{1}) : (011) =$	120 50	120 10
$t : m''' = (011) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	132 58	—
$t : m'' = (011) : (\bar{1}10) =$	76 36	76 54
$t : m' = (011) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	103 6 *	—

Daraus berechnet sich:

$$a : b : c = 0.728 : 1 : 1.918;$$

$$\alpha = 89^\circ 11', \quad \beta = 120^\circ 9\frac{1}{2}', \quad \gamma = 91^\circ 30'.$$

Bei der Untersuchung im Konoskop entpuppte sich der Krystall als Zwillings. Es war nämlich an beiden Enden des sechsseitigen Plättchens je ein Achsenbild eines anscheinend optisch einachsigen Körpers sichtbar (siehe Fig. 5).

Daß hier keine Verwechslung mit einem optisch zweiachsigen Krystall mit großem Achsenwinkel vorlag, beweist die Beobachtung, daß einerseits andere Krystallplättchen nur ein Achsenbild gaben, andererseits, daß an dem gemessenen Krystall sowohl im Mikroskop (125°) als auch am Goniometer ein einspringender Winkel beobachtet werden konnte.

In Fig. 6 ist der idealisierte Zwillings, bei dem nur die Domenfläche *t* weggelassen ist, wiedergegeben. Die Zwillingsbildung erfolgte nach der Fläche (001).

¹ Zinke, Monatshefte für Chemie, 40, 277 (1919).

Ein anderes Präparat derselben umkristallisierten Säure, das aber nur im Mikroskop gemessen werden konnte, zeigte ebenfalls zwillingsähnliche Ausbildung, wie Fig. 7 zeigt.

Der einspringende Winkel wurde mit $152\frac{1}{2}^\circ$ gemessen, die spitzen mit 78° . Wegen Krümmung der umgrenzenden Flächen waren die Messungsergebnisse differierend. Die Lage der Auslöschungsrichtungen am Plättchen war ungefähr so, wie in Fig. 7 eingezeichnet ist. Es betrug der Winkel der Extinktion

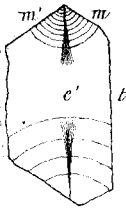


Fig. 5.

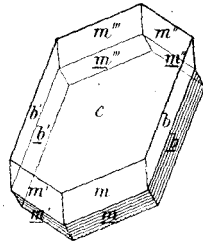


Fig. 6.

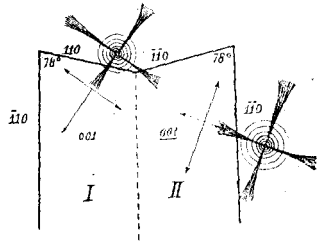


Fig. 7.

Säure $C_{27}H_{40}O_4$ aus Sumatrabenzoeharz.

bei dem I. Individuum zur Kante mit der einen der Flächen, die den einspringenden Winkel von $152\frac{1}{2}^\circ$ bilden, 23° , beim II. Individuum bildet die Auslöschung nahezu den gleichen Winkel ($22\frac{1}{2}^\circ$) mit jener Kante, die sich nicht an der Bildung des einspringenden Winkels beteiligt.

Daraus folgt, daß dieses Gebilde nicht als ein Zwilling nach dem früher erwähnten Gesetz: »Zwillingsachse normal auf (001)« aufgefaßt werden kann, sondern, wenn wir es hier überhaupt mit einem Zwilling zu tun haben, als einer nach (110).

Die zwillingsartig vereinigten Individuen geben auf den Flächen (001), beziehungsweise (001) im Konoskop Teile von Achsenbildern, und zwar ist immer nur ein Hyperbelast mit Ringen sichtbar, wie es Fig. 7 versinnbildlichen soll.

Aus der Bewegung der Ringe bei Anwendung des Quarzkeiles ergab sich positiver Charakter der spitzen Bisektrix. Der Achsenwinkel muß also sehr klein sein.